

# 水合物储运天然气的新进展与新构想

李杰, 谢应明\*, 高红丽

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

**摘要:**天然气作为一种清洁、高效的能源,近年来在缓解我国能源紧张方面扮演着重要角色。随着天然气在我国能源消费结构中所占比例的不断增加,必然需要发展经济的天然气储运方法。以天然气水合物方式储运天然气与传统的储运天然气方式相比,有着经济、安全等优势,是发展新型天然气储运技术的研究重点。本文概括了目前天然气主要的储运方式,并对其进行了经济性和优缺点的比较,重点介绍了水合物储运天然气的研究现状,最后提出了一种新型的采用压缩式制冷循环的天然气水合物制备系统,该系统具有结构简单、储运效率高等优点。

**关键词:**水合物;天然气;储运

**中图分类号:**TQ03

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)06-0001-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.001

## New progress and new ideas of hydrate for natural gas storage and transportation

Li Jie, XIE Ying-ming\*, GAO Hong-li

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** As a clean and efficient energy, natural gas plays an important role in easing the energy tension of our country in recent years. With the increasing proportion of natural gas in energy consumption in China, it is inevitable to develop economic methods for natural gas storage and transportation. Compared with the traditional ways, natural gas hydrate has the advantages of economy and safety for natural gas storage and transportation. The main storage and transportation methods for natural gas are summarized. Their economy and advantages are also compared. The research progress of natural gas storage and transportation based on hydrates are focused. A novel natural gas hydrate formation apparatus is finally presented, which has the advantages of simple structure and high efficiency.

**Key words:** gas hydrate; natural gas; storage and transportation

天然气是一种清洁和分布广泛的常规能源。随着天然气资源在国民生产和生活中的地位日益重要,其在能源消费结构中所占比例也将进一步增加。我国天然气资源分布非常不均,大部分都离消费市场较远,往往得不到有效的利用,因此发展经济的天然气储运方法和技术显得尤为重要。把天然气转化成天然气水合物(NGH)的形式来进行储运是一种新型的天然气储运方法,它与压缩天然气和液化天然气这两种方法相比,具有储存压力低、安全可靠、生成工艺简单等优点,有望能取代传统的天然气储运方式。水合物储运天然气是指利用标准状态下,1 m<sup>3</sup>的天然气水合物可储存150~180 m<sup>3</sup>天然气的特性<sup>[1]</sup>,在合适的压力和温度下,使天然气和水发生水合反应生成天然气水合物,然后再进行固化的储运方法。本文重点介绍了水合物储运天然气的研

究进展,最后提出了一种新型的采用压缩式制冷循环的天然气水合物制备系统。

## 1 天然气水合物概述

天然气水合物(Natural Gas Hydrates,简称NGH)是水和碳氢气体在一定温度、压力条件下形成的一种可燃的、非化学计量的、类冰的笼状晶体化合物,俗称可燃冰<sup>[2-5]</sup>。其密度随气体组成的不同而变化,一般为0.88~0.90 g/cm<sup>3</sup>。理论上,1 m<sup>3</sup>的天然气水合物在标准状况下可储存180 m<sup>3</sup>的天然气<sup>[6]</sup>。在天然气水合物中,水分子(主体分子)之间通过氢键作用的形式构筑主体晶格,气体分子(客体分子)则填充于晶格的空腔中,水分子(主体分子)与气体分子(客体分子)之间的作用力为范德华力。气体分子主要为甲烷,也有乙烷、丙烷等同系

收稿日期:2016-01-07

基金项目:国家自然科学基金项目(50806050);上海市教委科研创新项目(14YZ097)

作者简介:李杰(1990-),男,在读硕士生,从事水合物储运天然气研究,15901876309,lijiewangy@mail@163.com;谢应明(1976-),男,博士,副教授,研究方向为制冷空调新技术、储能技术、气体水合物技术,通讯联系人,021-55277261,xyinbox@163.com。

物的烃类分子。天然气水合物结构可以分为 I 型、II 型和 H 型 3 种<sup>[7-8]</sup>。这 3 种含有大小不同而数目一定孔穴的天然水合物的结构如表 1 所示。

表 1 天然气水合物的结构<sup>[9-10]</sup>

水合物	单位晶胞中 孔穴数目	单位晶 型水分 子数	水合 物数	可容纳 分子的 大小/ $\text{Å}$	晶体结构
结构 I 型	$2(5^{12})6(5^{12}6^2)$	46	5.75	$<5.2$	立方型
结构 II 型	$16(5^{12})8(5^{12}6^4)$	136	5.67	$5.2 \sim 6.9$	立方型
结构 H 型	$3(5^{12})2(4^35^66^3)$ $1(5^{12}6^8)$	34	5.67	$7.5 \sim 9.0$	六面体型

注:  $1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$ 。

## 2 天然气储运方式

目前,国内外的天然气储运方式主要有:管道输送、液化天然气(LNG)、压缩天然气(CNG)、吸附储运天然气(ANG)、水合物储运天然气(NGH)、地下储气库储气等。这几种储运方式都有其各自的特点,表 2 列出了这些储运方式的优缺点。

表 2 常用天然气储运方法比较<sup>[11-13]</sup>

储运方法	优点	缺点
管道运输	技术成熟,输送产品质量有保证,经济性好,对环境污染小	压力大,初期投入高
CNG	成本低、效益高、无污染、储量	投资费用高,安全性差
ANG	压力较低,灵活,安全可靠	吸附剂寿命短,吸附和脱附时间长,压力高,成本高
LNG	储气密度大,组分纯净,有利于储存和输送	要求合适的地质构造,建设投资大
地下储气库	储气容量大,占地面积小,安全可靠	建设周期长
NGH	储量大,安全系数高,预处理要求低,费用低	技术不成熟,未实现工业化

## 3 水合物储运天然气技术

### 3.1 天然气水合物的制备

天然气水合物的制备包括 NGH 的生成及 NGH 的处理和加工两个部分。天然气水合物的生成是指在合适的温度、压力条件下使天然气和水(或添加剂)相互反应生成天然气水合物。由于天然气水合物的生成还存在诱导时间长、生成速率慢、实际储量不足、规模化生产经济性差<sup>[14]</sup>等一系列问题,因此

国内外有关专家学者对如何加快水合物形成与提高水合物储气量这两个方面开展了大量的理论和实验研究,并取得了一定的成果。

Nam-Jin Kim 等<sup>[15]</sup>研究了超声波对甲烷水合物生成的影响,实验结果表明:超声波功率为 150 W 时,天然气消耗量最大,比功率为 0 W、过冷度为 0.5 K 时消耗天然气的量高 4 倍,并且在一定范围内,随着过冷度的增大,超声波对甲烷水合物生成的促进作用更明显。

吴海浩等<sup>[16]</sup>实验研究了初始压力、含水率对天然气水合物生成速率的影响。结果表明:相同含水率时,初始压力对水合物生成起促进作用;相同初始压力时,在一定范围内,水合物的诱导时间随着含水率的升高反而增加,但在开始生成水合物时,水合物的生成速率随着含水率的升高而升高。

Wang 等<sup>[17]</sup>研究了 3 种不同阴离子表面活性剂:十二烷基磺酸钠(SDSN)、十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对甲烷水合物形成的影响。结果发现 SDBS 对甲烷水合物的形成有显著的促进作用,而 SDSN 和 SDS 则没有表现出明显的促进作用。分析原因是因为 SDSN 和 SDS 在水合物生成之前就形成了胶束,而 SDBS 则是在水合物生成时形成的胶束。

V Govindaraj 等<sup>[18]</sup>使用质量分数分别为 0.5%、1%、2% 的活性炭和二氧化硅的悬浮溶液,在压力为 8 MPa、温度为 275.15 K 的条件下,研究了甲烷水合物的生长动力学。结果表明:两者都能减少甲烷水合物形成所需的诱导时间,提高水合物生成速率,但活性炭的促进作用要比二氧化硅更明显;而且溶液中活性炭和二氧化硅悬浮颗粒的质量分数越大,对甲烷水合物生成的促进作用也越明显。

H Najibi 等<sup>[19]</sup>分别在温度为 274.65 和 276.65 K、初始压力为 5 和 6 MPa 的条件下,使用不同质量分数的十二烷基硫酸钠(SDS)和氧化铜纳米颗粒混合溶液对甲烷水合物生成的影响进行了实验研究。实验结果表明:随着混合溶液中纳米颗粒质量分数的增大,气体消耗量、气体消耗速率和水-水合物的转化率都增大。此外,他们还发现虽然十二烷基硫酸钠(SDS)和氧化铜纳米颗粒缩短了甲烷水合物的诱导时间,但是并没有提高储气能力。

M Aliabadi 等<sup>[20]</sup>也进行了类似的研究,他们研究了氧化铜纳米粒子在 SDS 存在条件下对甲烷水合物形成的协同效应。实验结果表明:当氧化铜纳

米粒子达到最佳质量分数时,在温度为 $2.5^{\circ}\text{C}$ 、SDS浓度为 $10 \times 10^{-6}$ 的条件下,水合物的诱导时间为14 min。与相同条件下的纯水体系相比,水合物诱导时间减少约92.7%,储气量增加了34%;并且氧化铜纳米粒子对水合物的促进作用随着质量分数的增大而逐渐减弱。

A Ghozatloo等<sup>[21]</sup>首次采用赫默斯方法合成的石墨烯研究了其对甲烷水合物形成的影响。他们选用了质量分数为1%的石墨烯纳米流体,在初始压力为6.89 MPa、温度为 $4^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行了实验研究。结果发现,由于石墨烯能够及时移除反应釜内的水合热,从而显著提高了水合物的生成速率;与纯水体系相比,水合物的诱导时间缩短了61.07%,同时储气量也增加了12.9%。

“干水”是指由水、二氧化硅颗粒和空气在一定条件下形成的具有流动性的白色粉末。近年来,许多学者利用干水的这种特殊性质进行了甲烷水合物存储的实验研究。邱传宝<sup>[22]</sup>进行了凝胶干水的储甲烷实验研究,结果表明:凝胶干水能够大幅提高甲烷水合物的生成速率和短时间内的储气量,在压力为7.98 MPa、温度为 $0.8^{\circ}\text{C}$ 左右时,甲烷能在6 min内与凝胶干水作用快速生成水合物,并且2 h内储甲烷量达到 $100 [V(\text{甲烷气体})/V(\text{甲烷水合物})]$ 。Ding等<sup>[23]</sup>使用合成的多孔聚甲基丙烯酸羟乙酯和聚甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸水凝胶颗粒与干水混合后,发现在273.20 K和7.5 MPa的条件下,储气量可达到 $144 \text{ cm}^3/\text{g}$ 水。分析原因是由于水凝胶颗粒和干水颗粒之间存在的共稳定效应,使得混合胶体体系具有优异的可逆性。Fan等<sup>[24]</sup>实验研究了带十二烷基硫酸钠(SDS)的干水对甲烷水合物储气量的影响,结果表明:在5.0 MPa与273.2 K下,带十二烷基硫酸钠(SDS)的干水能明显提高甲烷水合物形成动力学过程及甲烷储气量,储气能力达到 $172.96 \text{ m}^3(\text{甲烷})/\text{m}^3(\text{甲烷水合物})$ ;并且其在相对较低的压力下就可以达到比添加十二烷基硫酸钠(SDS)的纯水溶液体系更高的储气量。

随着社会对环境保护的重视,有些研究者也开始选用自然界现有的或从其中提取的物质作为实验研究对象。Fakharian等<sup>[25]</sup>研究了马铃薯中的水溶性生物淀粉对水合物生成速率和存储量的影响,结果发现:不同浓度下的淀粉都提高了水合物的生成速率,其中在500 mg/L下生成速率的增幅最大。Wang等<sup>[26]</sup>实验研究了甲烷在绿茶、黑茶、静态纯水

中形成水合物的储气量。结果发现,在含多元酚和皂苷类茶的浸剂中,甲烷水合物的形成速率有很大的提高,并且储气量达到 $172 V(\text{甲烷气体})/V(\text{甲烷水合物})$ 。S Maghsoodloo Babakhani等<sup>[27]</sup>研究了不同浓度的玉米淀粉对甲烷水合物形成速度的影响。他们分别选用了质量分数为 $2 \times 10^{-4}$ 、 $4 \times 10^{-4}$ 、 $6 \times 10^{-4}$ 、 $8 \times 10^{-4}$ 和 $1 \times 10^{-3}$ 的玉米淀粉溶液进行了实验,结果表明:低质量分数的玉米淀粉溶液对水合物的形成速度几乎没有影响,只有当溶液质量分数高于 $4 \times 10^{-4}$ 时,才开始表现出对水合物形成的促进作用。在一定范围内,水合物的生成速度随着溶液质量分数的升高而增大,其最佳质量分数为 $8 \times 10^{-4}$ ,此时的储气量为相同条件下纯水体系的2.5倍。天然气水合物生成后需要经脱水处理和加工才能进行储存和运输。对天然气水合物的处理和加工工艺研究与水合物生成的研究相比,则少很多。最早的天然气水合物生成工艺流程是由挪威科技大学的Gudmundsson等人于1992年提出来的,之后日本三井工程和造船公司的研究小组成功研发了一种将天然气水合物加工成直径为5~100 mm的水合物雪球的方法,并且产量已经达到了600 t/d。国内的学者也对这方面进行了一定的研究,但由于技术上的不成熟,目前还没有实际的工业应用。例如,宋汉成等<sup>[28]</sup>通过对现有水合物合成反应的反应器进行研究,设计了一套快速、稳定、高效的天然气水合物制备工艺系统,如图1所示。

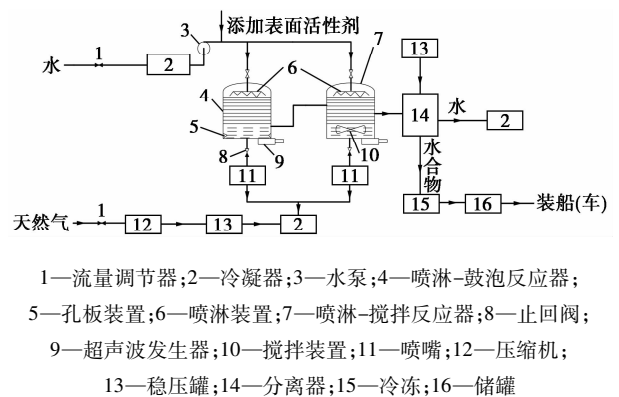


图1 天然气水合物的制备工艺流程<sup>[28]</sup>

## 3.2 天然气水合物的储存和运输

### 3.2.1 NGH 储存

20世纪90年代初,Gudmundsson<sup>[29]</sup>发现温度为 $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 、压力为2~6 MPa,在搅拌容器中形成的天然气水合物可在较低温度的冷库中储存达10 d。于是他提出:在压力为0.1 MPa、温度为 $-15^{\circ}\text{C}$ 的条件

下,可以将天然气水合物储存在隔热性良好的罐中。后来在一些研究中发现,当水合物在低于冰点 ( $<273.2\text{ K}$ )但在其稳定区域外的温度下发生分解时,其分解速率十分缓慢,研究者把这一现象称为水合物的“自保护”或“奇异保护”效应。开展水合物“自保护”效应的研究对于寻找更好的 NGH 储存方法有着重要的意义,因此许多学者对此进行了更为深入的理论和实验研究。

Li 等<sup>[30]</sup>通过实验研究了在冰点以下水合物分解的自保护效应。实验结果表明:由于水合物存在自保护效应,在温度为 263.15 至 271.15 K 的范围内,甲烷水合物的分解速度很慢;其中在温度为 268.15 K 时,甲烷水合物的分解速率最低。在压力为 0.1 MPa、温度为 268.15 K 的条件下,24 小时后甲烷水合物的气体释放量不到其初始气体量的 0.71%,因此可认为这是存储甲烷水合物的最佳温度点。

Takeya 等<sup>[31]</sup>利用 X 射线衍射仪和气相色谱法对天然气水合物的自保护效应进行了实验研究。结

果发现,在压力为 0.1 MPa、温度为 253 K 的条件下,天然气水合物在热力学非稳定条件下稳定存在超过了 3 周时间。此外,他们还通过扫描电子显微镜观察到球状水合物的外部冰层为多孔状结构,而内部冰层则是致密的结构。所以他们认为天然气水合物的自保护效应可能与水合物外部冰层所形成的空隙结构有关。

H. Mimachi 等<sup>[32]</sup>通过实验研究了不同粒径 (0.50 ~ 30 mm) 的天然气水合物的“自保护”效应。结果发现,水合物颗粒分解时表面形成的冰膜厚度与水合物颗粒的粒径无关,直径大于 0.50 mm 的天然气水合物颗粒能够在压力为 0.1 MPa、温度为 253 K 的条件下保存 2 周。

### 3.2.2 NGH 运输

NGH 的运输形式主要是由天然气水合物生产工艺决定的。不同的生产工艺会产生不同形态的天然气水合物,因此所采用的运输方式也不相同。目前,对于 NGH 的运输主要有 3 种运输方式,其工艺过程及其各自的优缺点见表 3<sup>[33-34]</sup>。

表 3 NGH 的运输方式

水合物形态	工艺过程	优点	缺点
干水合物	将干水合物装到与 LNG 运输船相似的轮船中进行运输	工艺要求不高,操作简便	生成成本较高,干水合物装运存在一定难度
水合物浆	将经过两次脱水后稠度为 1:1 的水合物浆用泵送入双壳运输船上的隔热密封舱(压力为 1 MPa,温度为 2 ~ 3℃)进行运送	工艺要求不高,操作简便	运输能力的有效利用率低,成本高
NGH 油浆液	将制成的干水合物与冷冻到 -10℃ 的原油充分混合,形成悬浮于原油中的天然气水合物油浆液,然后在接近于常压的条件下采用绝热的油轮隔热封闭舱或绝热性能良好、运输距离较短的输油管道输送	工艺要求不高,运输天然气的有效利用率高,操作简便	生成成本较高,技术不成熟

伊朗 Z Taheri 等<sup>[35]</sup>对一个年产量规模约为 260 万  $\text{m}^3$  的天然气水合物链采用不同方式运输天然气水合物进行了经济性分析。表 4 列出了采用不

表 4 天然气水合物链的成本

产地的 天然气 价格/( $\$ \cdot$ MMBtu $^{-1}$ )	水合物产品成本/ ( $\$ \cdot$ MMBtu $^{-1}$ )				运输费用/ ( $\$ \cdot$ MMBtu $^{-1}$ )			
	管道 运输	公路 运输	铁路 运输	海运	管道 运输	公路 运输	铁路 运输	海运
0.5	4.8	2.0	1.8	3.5	4.3	1.5	1.3	3.0
0.8	5.1	2.3	2.1	3.8	4.3	1.5	1.3	3.0
1.0	5.3	2.5	2.3	4.0	4.3	1.5	1.3	3.0
1.5	5.8	3.0	2.8	4.5	4.3	1.5	1.3	3.0
2.0	6.3	3.5	3.3	5.0	4.3	1.5	1.3	3.0
3.0	7.3	4.5	4.3	6.0	4.3	1.5	1.3	3.0

同运输方式的天然气水合物链所需的成本。在其案例中,天然气水合物通过不同的运输方式分别运送到不同地方。其中对阿尔达比勒地区采用管道输送方式,伊朗国内各地通过公路和铁路运输,国外则通过海运运输。通过对比后发现,以铁路和公路运输天然气水合物的方式其经济性要优于其他运输方式。

### 3.3 天然气水合物的分解

天然气水合物的分解需要使 NGH 处于非平衡状态并且获得足够的分解热。目前常用的天然气水合物分解方法有热激法、降压法和化学试剂法等。电磁波加热作为一种新颖的水合物分解方式,由于其具有独特的加热性能和非接触式体积加热的特性,已受到国内外研究者的关注。

Liang 等<sup>[36]</sup>研究了不同功率的微波(2 450 MHz)对天然气水合物分解的影响,结果发现一定功率的微波能使天然气水合物迅速分解,在相同压力下,微波可以增加天然气水合物相平衡温度。他们还通过计算得到了影响天然气水合物相平衡的微波场场强。

李栋梁等<sup>[37]</sup>实验研究了3种不同情况(先冷冻后降压、冷冻后未降压、未冷冻未降压)下的甲烷水合物在2.45 GHz微波场中的分解特性。实验结果表明:微波强化分解甲烷水合物主要是依靠微波的热效应,微波对于未冷冻且未降压的甲烷水合物/水体系的作用效果最佳;对于冷冻后降压的甲烷水合物/冰体系,由于其在微波场中仍处于极低分解速率的自保护区域,因此不适合用微波加热分解。

#### 4 一种新型的采用压缩式制冷循环的天然气水合物制备系统

由于天然气在水中的溶解度不大,在没有外界扰动的情况下,一般只在气-液相界面生成少量的天然气水合物,这在一定程度上限制了天然气水合物储运技术的发展。对此,笔者实验室提出了一种新型的采用压缩式制冷循环的天然气水合物制备系统。该系统结构简单,可以连续、大量制备水合物浆,如图2所示。整个系统由压缩机、冷却器、膨胀机、鼓泡式水合物反应槽、水合物脱水储存器、循环泵、天然气钢瓶和干燥器等组成。

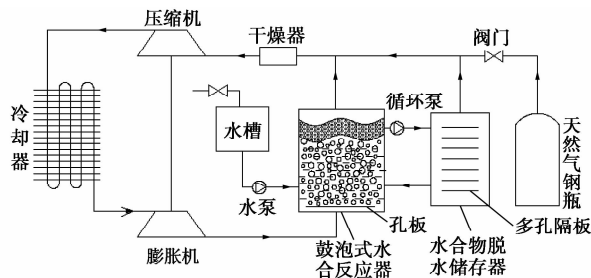


图2 新型的采用压缩式制冷循环的天然气水合物制备系统

天然气通过干燥器进入压缩机变成高温高压的气体,然后经过冷却器和膨胀机变为低温低压的气体,并从底部进入鼓泡式水合物反应槽,其中的部分低温天然气吸热升温,使反应槽内的水温降低,另一部分低温天然气与降温后的水互相混合反应生成水合物浆,水合热被另一部分低温天然气吸收并使其升温,多余的天然气从鼓泡式反应槽顶部经干燥器

干燥后,被压缩机吸走,再次变为高温高压的气体,从而完成循环。系统中生成的水合物浆经由循环泵输送到水合物脱水储存器进行脱水并分离夹带的天然气气体,就可以得到并储存干燥的天然气水合物。分离出来的水和天然气气体可再次进入系统进行反应。该系统与一般的天然气水合物制备系统相比,具有如下优点:

(1)系统采用压缩机驱动天然气反复穿越液体水相,使反应槽中可以连续、大量地生成水合物浆,无需另外配置机械扰动设备。

(2)在系统的压缩式制冷循环中采用膨胀机代替普通的节流阀,用联轴器把压缩机和膨胀机相连,高温高压气体膨胀,带动联轴器可以回收一部分功,提高系统做功效率。

(3)由于系统的压缩式制冷循环中,进入鼓泡式水合物反应槽的是经冷却器和膨胀机降温降压的气液两相流,利用其中的低温天然气对反应槽进行降温并吸收水合反应热。因此,无需再另外配置制冷系统。

#### 5 结语

随着我国对天然气资源开发和利用的快速发展,天然气储运技术也将会不断得到完善。与其他储运天然气的方式相比,以天然气水合物的形式储运天然气,在安全和经济等方面有着无可比拟的优势,是值得大力推广的新型储运方法。但由于天然气水合物储运技术尚未成熟,还存在着一些技术难题,如加快天然气水合物生成速率、提高天然气水合物的实际储气量、简化天然气水合物加工和处理工艺等,这些都是阻碍天然气水合物实现工业化应用的因素,也是推广天然气水合物储运技术需要研究的主要方面。因此,建议不断加强对以水合物形式储运天然气工艺的基础及应用研究,进一步降低技术成本,提高经济效益,使天然气水合物储运技术能够尽早在我国能源战略储备中发挥有效作用。

#### 参考文献

- [1] 樊栓狮,陈玉娟,郑惠平,等.利用管网压力能制备天然气水合物的调峰新技术[J].天然气工业,2010,30(10):83-86.
- [2] 马洪亮,孙敬.天然气水合物储运技术研究综述[J].内蒙古石油化工,2014,(13):112-115.
- [3] 巩艳,林宇,汝欣欣,等.天然气水合物储运天然气技术[J].天

- 然气与石油,2010,28(2):4-7.
- [4] 樊栓狮,刘建辉,郎雪梅,等. 气体水合物及其衍生技术的研究进展[J]. 华南理工大学学报,2012,40(11):37-44.
- [5] 周诗崇,张锦,徐涛,等. 天然气水合物生成促进因素的研究进展[J]. 石油化工,2015,44(1):127-132.
- [6] Sun Changyu, Li Wenzhi, Yang Xin, *et al.* Progress in research of gas hydrate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(1):151-162.
- [7] Veluswamy H P, Kumar R, Linga P, *et al.* Hydrogen storage in clathrate hydrates: Current state of the art and future directions[J]. Applied Energy, 2014, (122):112-132.
- [8] Zheng Rong Chong, She Hern Bryan Yang, Ponnivalavan Babu, *et al.* Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges[J]. Applied Energy, 2015, 61(162):1633-1652.
- [9] 刘熠,李长俊. 水合物技术在天然气储运中的应用[J]. 天然气与石油,2006,24(5):7-9.
- [10] 赖喜锐,邹华生,卫建新,等. 天然气能源与水合物储运技术研究进展[J]. 广东化工,2007,34(1):59-62.
- [11] 孙丽,李长俊,廖柯熹,等. 水合物法储运天然气技术及其应用前景[J]. 油气储运,2009,28(4):42-44.
- [12] 陈俊,陈秋雄,陈运文,等. 水合物储能技术研究现状[J]. 储能科学与技术,2015,4(2):133-140.
- [13] 王海秀,王树立,周锡堂. 基于水合物的天然气储运技术研究[J]. 茂名学院学报,2009,19(3):5-7.
- [14] Sun Changyu, Li Wenzhi, Yang Xin, *et al.* Progress in research of gas hydrate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(1):151-162.
- [15] Sung-Seek Park, Nam-Jin Kim. Study on methane hydrate formation using ultrasonic waves[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, (19):668-1672.
- [16] 吴海浩,杨璐,吕晓方,等. 天然气水合物生成速率实验研究[J]. 实验技术与管理,2014,31(1):36-40.
- [17] Wang Fei, Jia Zhen-zhen, Luo Sheng-jun, *et al.* Effects of different anionic surfactants on methane hydrate[J]. Chemical Engineering Science, 2015, (137):896-903.
- [18] Varun Govindaraj, Deepjyoti Mech, Gaurav Pandey, *et al.* Kinetics of methane hydrate formation in the presence of activated carbon and nano-silica suspensions in pure water[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, (26):810-818.
- [19] Hesam Najibi, Morteza Mirzaee Shayegan, Hassan Heidary. Experimental investigation of methane hydrate formation in the presence of copper oxide nanoparticles and SDS[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, (23):315-323.
- [20] Masoud Aliabadi, Ali Rasoolzadeh, Feridun Esmailzadeh, *et al.* Experimental study of using CuO nanoparticles as a methane hydrate promoter[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 27:1518-1522.
- [21] Ahmad Ghozatloo, Mohsen Hosseini, Mojtaba Shariaty-Niassar. Improvement and enhancement of natural gas hydrate formation process by Hummers' grapheme[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 27:1229-1233.
- [22] 邱传宝. 基于凝胶干水的水合物储甲烷实验研究[J]. 广东化工, 2012, 39(12):77-78.
- [23] Ding A, Yang L, Fan S S, *et al.* Reversible methane storage in porous hydrogel supported clathrates[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 96:124-130.
- [24] Fan S S, Yang L, Wang Y H, *et al.* Rapid and high capacity methane storage in clathrate hydrates using surfactant dry solution[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 106:53-59.
- [25] Fakharian H, Ganji H, Naderi Far A, *et al.* Potato starch as methane hydrate promoter[J]. Fuel, 2012, 94:356-360.
- [26] Wang W X, Zeng P Y, Long X Y, *et al.* Methane storage in tea clathrates[J]. Chem Commun, 2014, 50(10):1244-1246.
- [27] Saheb Maghsoodloo Babakhani, Abdolmohammad Alamdari. Effect of maize starch on methane hydrate formation/dissociation rates and stability[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, (26):1-5.
- [28] 李佩铭,宋汉成. 水合物储运天然气技术中双级串联制备系统[J]. 煤气与热力, 2012, 32(4):4-8.
- [29] Gudmundsson J S, Parlaktuna M. Storage of natural gas hydrate at refrigerated conditions, [A]. AICHE Spring Natural Meeting, New Orleans, 1992.
- [30] Li D, Liang D, Fan S, *et al.* Estimation of ultra-stability of methane hydrate at 1 atm by thermal conductivity measurement[J]. Nat Gas Chem, 2010, 19:229-33.
- [31] Takeya S, Yoneyama A, Ueda K, *et al.* Anomalously preserved clathrate hydrate of natural gas in pellet form at 253 K[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(26):13842-13848.
- [32] Hiroko Mimachi, Satoshi Takeya, Akio Yoneyama, *et al.* Natural gas storage and transportation within gas hydrate of smaller particle: Size dependence of self-preservation phenomenon of natural gas hydrate[J]. Chemical Engineering Science, 2014, (118):208-213.
- [33] 张琳,李长俊. 水合物法储运天然气技术[J]. 天然气化工, 2006, 31(3):46-49.
- [34] 宋汉成,焦文玲,胡贇,等. 基于水合物技术的天然气储运[J]. 煤气与热力, 2006, 26(12):4-7.
- [35] Zahra Taheri, Mohammad Reza Shabani, Khodadad Nazari, *et al.* Natural gas transportation and storage by hydrate technology: Iran case study[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, (21):846-849.
- [36] Liang Deqing, He Song, Li Dongliang. Effect of Microwave on formation/decomposition of natural gas hydrate[J]. Chin Sci Bull, 2009, 54(6):965-971.
- [37] 何松,梁德青,李栋梁,等. 微波强化分解甲烷水合物的研究[J]. 石油化工, 2011, 7(40):700-704. ■